

Ja

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

REC'D 20 SEP 1999

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts 9726136-sngs	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/03250	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 30/05/1998	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 19/06/1997

Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK
B41M5/36

Annehmer

MERCK PATENT GMBH et al.

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 36 übermittelt.

2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I Grundlage des Berichts
- II Priorität
- III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 17/12/1998	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 16.09.99
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde: Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Giannitsopoulos, G Tel. Nr. +49 89 2399 2795



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/03250

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.):

Beschreibung, Seiten:

1-11 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-12 ursprüngliche Fassung

2 Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

Beschreibung: Seiten:

Ansprüche. Nr.:

Zeichnungen.

3. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4 Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1 Feststellung

Neuheit (N) Ja: Ansprüche
Nein: Ansprüche 1-12

Erfinderische Tätigkeit (ET) Ja: Ansprüche Nein: Ansprüche 1-12

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) Ja: Ansprüche 1-12
Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/03250

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Aus der Entgegenhaltung **WO 95/30716** (D1) sind lasermarkierbare Kunststoffe bekannt, wobei ein schwer lasermarkierbarer Kunststoff (Seite 2, Zeile 33 bis Seite 6, Zeile 17: Polyoxymethylen, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, PMMA, Polyamide) als Absorbermaterial in einem Gewichtsanteil von 0.05 bis 10 % ein intrinsisch lasermarkierbares Polymer (Polyarylenethersulfone, Polyimide) in Pulverform enthält, dessen Partikel einen Durchmesser von 1 bis 100 μm haben (Ansprüche 1 und 4).

Zusätzlich können im Kunststoffsystem auch lichtsensitive Pigmente, z.B. Metalloxide, in einem Anteil von bis 200 ppm (=0.02%) enthalten sein (Seite 20, Zeile 24 bis Seite 21, Zeile 8). Diese Kunststoffe werden zur Herstellung von Formkörpern verwendet.

Die in den vorliegenden Ansprüchen 1 bis 10 definierten lasermarkierbaren Kunststoffe, die Verwendung nach Anspruch 11 und der Formkörper nach Anspruch 12 sind also aus der D1 bekannt und somit nicht neu.

Auch wenn in der **EP-A-0367629** (D2) die Teilchengröße der Polyimid-, Polyphenylen-sulfid-, Polysulfon- und LCP-Partikel nicht explizit offenbart wird, kann der im vorliegenden Anspruch 1 breit definierte Bereich von 0,1 bis 100 μm nicht eine neue Auswahl begründen. Die in der D2 auf Seite 2 offenbarten lasermarkierbaren Kunststoffe, die die obengenannten lasermarkierbaren Polymere als Absorbermaterial in einem Gewichtsanteil von 0.5 bis 15 % enthalten, sind für den Gegenstand der Ansprüche 1 bis 5, 11 und 12 neuheitsschädlich.

Zu Punkt VII

Ohne einen Bezug auf eine andere Menge ergibt die "Zusatzmenge an Pigment zwischen 0.1 und 90 %" auf Seite 4, Zeilen 22 und 23 keinen Sinn.

Zu Punkt VIII

Die in Anspruch 3 genannten Polymere entsprechen nicht den in der Beschreibung, Seite 3, Zeilen 5-10 und Seite 4, Zeilen 6-8 aufgelisteten Polymeren.

Ebenso unterscheiden sich die in der Beschreibung (Seite 4, Zeile 17 bis Seite 5, Zeile 15) genannten Pigmente von denen, die in Anspruch 7 definiert sind. Beispielsweise wird in der Beschreibung kein Metallnitrat erwähnt.

Diese widersprüchlichen Angaben betreffend die bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung beeinträchtigen die Klarheit der Ansprüche 3 und 7.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY
PCT
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT
(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 9726136-sngs	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP98/03250	International filing date (day/month/year) 30 May 1998 (30.05.1998)	Priority date (day/month/year) 19 June 1997 (19.06.1997)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B41M 5/36		
Applicant	MERCK PATENT GMBH	

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 17 December 1998 (17.12.1998)	Date of completion of this report 16 September 1999 (16.09.1999)
Name and mailing address of the IPEA/EP European Patent Office D-80298 Munich, Germany Facsimile No. 49-89-2399-4465	Authorized officer Telephone No. 49-89-2399-0

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP98/03250

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

 the international application as originally filed. the description, pages 1-11, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____ the claims, Nos. 1-12, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

 the description, pages _____ the claims, Nos. _____ the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USP107)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 98/03250

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	YES
	Claims	1-12
Inventive step (IS)	Claims	YES
	Claims	1-12
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12
	Claims	NO

2. Citations and explanations

Document **WO-A-95/30716** (D1) discloses plastics which can be laser-marked, wherein a plastic that is difficult to laser-mark (page 2, line 33 to page 6, line 17: polyoxymethylene, polyester, polyethylene, polypropylene, PMMA, polyamides) contains as the absorber material in a weight percentage of 0.05 to 10% a polymer in powder form that can be intrinsically laser-marked (polyarylene ethersulphone, polyimides), the particles of which have a diameter of 1 to 100 µm (Claims 1 and 4).

In addition, the plastics system may also contain light-sensitive pigments, for example metal oxides, in a portion of up to 200 ppm (= 0.02%) (page 20, line 24 to page 21, line 8). These plastics are used to produce moulded bodies.

Consequently, the plastics that can be laser-marked as defined in the present Claims 1 to 10, the use according to Claim 11 and the moulded body according to Claim 12 are known from D1 and are not, therefore, novel.

Although **EP-A-0 367 629** (D2) does not explicitly

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No.
PCT/EP 98/03250

disclose the particle sizes of the polyimide, polyphenylene-sulphide, polysulphone and LCP particles, the broadly defined range of 0.1 to 100 μm in the present Claim 1 cannot establish a novel selection. The plastics which can be laser-marked that are disclosed on page 2 of D2 and which contain the aforementioned polymers that can be laser-marked as the absorber material in a weight percentage of 0.5 to 15% prejudice the novelty of the subjects of Claims 1 to 5, 11 and 12.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 98/03250

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Without a reference to another quantity, the "additional quantity of pigment of between 0.1 and 90%" on page 4, lines 22 and 23 makes no sense.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The polymers specified in Claim 3 do not correspond to the polymers listed in the description, page 3, lines 5-10 and page 4, lines 6-8.

Likewise, the pigments specified in the description (page 4, line 17 to page 5, line 15) differ from those defined in Claim 7. For example, the description does not mention metal nitrate.

These contradictory statements concerning the preferred embodiments of the invention render Claims 3 and 7 less clear.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/446326

Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 D a r m s t a d t

423 Rec'd PCT/PTO 20 DEC 1999

Laser-markable plastics

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 9726136-sngs	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 98/ 03250	Internationales Anmelddatum (Tag/Monat/Jahr) 30/05/1998	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 19/06/1997
Anmelder		
MERCK PATENT GMBH et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Bestimmte Ansprüche haben sich als nichtrecherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
2. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).
3. In der internationalen Anmeldung ist ein Protokoll einer Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz offenbart; die internationale Recherche wurde auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt.
 - das zusammen mit der internationalen Anmeldung eingereicht wurde.
 - das vom Anmelder getrennt von der internationalen Anmeldung vorgelegt wurde.
 - dem jedoch keine Erklärung beigelegt war, daß der Inhalt des Protokolls nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.
 - das von der Internationalen Recherchenbehörde in die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung
 - wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 - wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung
 - wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 - wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der Feld III angegebenen Fassung von dieser Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Internationalen Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:

Abb. Nr. --- wie vom Anmelder vorgeschlagen keine der Abb.

 - weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
 - weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03250

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B41M5/36 B41M5/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B41M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 30716 A (GOERRISSEN HEINER ; BASF AG (DE); WELZ MARTIN (DE); STREIB JUERGEN) 16. November 1995 siehe Seite 1, Zeile 6 - Zeile 29 siehe Seite 2, Zeile 4 - Zeile 31 ---	1-12
X	EP 0 367 629 A (BICC PLC) 9. Mai 1990 siehe das ganze Dokument -----	1-12

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

3. September 1998

11/09/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Markham, R

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03250

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9530716	A 16-11-1995	DE 4416129	A	09-11-1995
		AT 168403	T	15-08-1998
		CN 1149884	A	14-05-1997
		DE 59502835	D	20-08-1998
		EP 0758360	A	19-02-1997
		JP 9512843	T	22-12-1997
EP 0367629	A 09-05-1990	ES 2052933	T	16-07-1994
		GR 3006166	T	21-06-1993

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 25 January 1999 (25.01.99)	in its capacity as elected Office
International application No. PCT/EP98/03250	Applicant's or agent's file reference 9726136-sngs
International filing date (day/month/year) 30 May 1998 (30.05.98)	Priority date (day/month/year) 19 June 1997 (19.06.97)
Applicant	
DELP, Reiner et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

17 December 1998 (17.12.98)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was
 was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer</p> <p>Jocelyne Rey-Millet</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : B41M 5/36, 5/26		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/58805
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Dezember 1998 (30.12.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03250		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, ID, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Mai 1998 (30.05.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 26 136.1 19. Juni 1997 (19.06.97) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).			
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht	
(75) Erfänger/Anmelder (<i>nur für US</i>): DELP, Reiner [DE/DE]; Kasinostrasse 12, D-64293 Darmstadt (DE). SOLMS, Jürgen [DE/DE]; Rheinstrasse 33A, D-64319 Pfungstadt (DE). EDLER, Gerhard [DE/DE]; Königstädter Strasse 24, D-65468 Trebur (DE).		Mit internationalem Recherchenbericht.	
(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; D-64271 Darmstadt (DE).			

(54) Title: PLASTICS WHICH CAN BE LASER-MARKED

(54) Bezeichnung: LASERMARKIERBARE KUNSTSTOFFE

(57) Abstract

The invention relates to plastics which can be marked by laser, characterised in that an absorber material in the form of a plastic which is not receptive to laser treatment contains a polymer whose intrinsic properties are such that it can be marked by laser. Said polymer is present in the form of micro-ground particles with a particle size of between 0.1 and 100 μm .

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare Kunststoffe, die sich dadurch auszeichnen, daß ein schwer belaserbarer Kunststoff als Absorbermaterial ein intrinsisch lasermarkierbares Polymer in Form von mikrovermahlenen Partikeln mit einer Teilchengröße von 0,1 – 100 μm enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Lasermarkierbare Kunststoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare Kunststoffe, die sich dadurch auszeichnen, daß ein schwer belaserbarer Kunststoff als Absorbermaterial ein oder mehrere intrinsisch lasermarkierbare Polymere in Form von mikrovermahlenen Partikeln mit einer Teilchengröße von 0,1-100 µm enthält.

Die Kennzeichnung von Produktionsgütern wird in fast allen Industriezweigen zunehmend wichtiger. So müssen häufig zum Beispiel Produktionsdaten, Verfallsdaten, Barcodes, Firmenlogos, Seriennummern etc. aufgebracht werden. Derzeit werden diese Markierungen überwiegend mit konventionellen Techniken wie Drucken, Prägen, Stempeln und Etikettieren ausgeführt. Wachsende Bedeutung gewinnt aber die berührungslose, sehr schnelle und flexible Markierung mit Lasern, insbesondere bei Kunststoffen. Mit dieser Technik ist es möglich graphische Beschriftungen, wie z.B. Barcodes, mit hoher Geschwindigkeit auch auf eine nicht plane Oberfläche aufzubringen. Da sich die Beschriftung im Kunststoffkörper selbst befindet, ist sie dauerhaft und abriebbeständig.

Viele Kunststoffe, wie z.B. Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyamid (PA), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyoxymethylen (POM), Polyurethan (PUR), Polyester, lassen sich bisher nur schwierig oder überhaupt nicht mit dem Laser markieren. Ein CO₂-Laser, der Licht im Infrarotbereich bei 10,6 µm aussendet, bewirkt bei Polyolefinen selbst bei sehr hohen Leistungen nur eine schwache, kaum lesbare Markierung, da der Absorptionskoeffizient der zu verarbeitenden Kunststoffe bei diesen Wellenlängen nicht hoch genug ist, um einen Farbumschlag im polymeren Material zu induzieren. Der Kunststoff darf das Laserlicht nicht völlig reflektieren oder durchlassen, da es dann zu keiner Wechselwirkung kommt. Es darf aber auch nicht zu einer starken Absorption kommen, da in diesem Fall der Kunststoff verdampft und nur eine Gravur zurückbleibt. Die Absorption der Laserstrahlen und somit die Wechselwirkung mit der Materie ist abhängig von dem chemischen Aufbau des Kunststoffes und der verwendeten

Wellenlänge des Lasers. Vielfach ist es notwendig, damit Kunststoffe laserbeschriftbar werden, entsprechende Zusatzstoffe, z. B. Absorber, zuzugeben.

5 Aus dem Artikel "Pearl Lustre Pigments-Characteristics und Functional Effects" in Speciality Chemicals, Mai 1982, Vol.2, Nr. 2 ist die Verwendung von Perlglanzpigmenten für die Lasermarkierung bekannt. Perlglanzpigmente haben aber den Nachteil, daß sie die koloristische Beschaffenheit des Kunststoffes sehr stark verändern, was oft unerwünscht ist.

10 Aus der DE-OS 29 36 926 ist bekannt, die Beschriftung eines polymeren Materials mittels Laserlicht dadurch zu erzielen, daß man dem Kunststoff einen sich bei der Einwirkung von Energiestrahlung verfärbenden Füllstoff wie Ruß oder Graphit beimischt.

15 In der EP 0 190 997 A werden Laser-beschriftbare Formmassen, u.a. PE oder PS, dadurch hergestellt, daß man dem hochmolekularem organischem Material mindestens ein anorganisches Pigment zusetzt.

20 In der EP 0 330 869 werden PBT und PET mit TiO₂ und Ruß versetzt. Die Beschriftung ist dunkel auf hellem Grund. Die Verwendung von Ruß und/oder Graphit als Absorber bei der Lasermarkierung von Polyester ist aus der EP 0 485 181 bekannt.

25 Die für die Lasermarkierung bekannten Füllstoffe besitzen aber entweder den Nachteil, daß sie den zu beschriftenden Kunststoff nachhaltig einfärben und folglich die Laserbeschriftung, die üblicherweise eine dunkle Schrift auf einem helleren Untergrund ist, dann nicht mehr ausreichend kontrastreich, d.h. lesbar, ist oder daß, wie z. B. bei Kaolin, die Markierung sehr schwach ist und erst bei hohen Einsatzmengen des Zuschlagstoffes gut sichtbar wird.

30 In der DE 195 36 047 wird die Verwendung von Polycarbonat, welches aufgrund seiner amorphen Struktur selber nur schlecht lasermarkierbar ist, in einer Polymermatrix eines Polyalkylenphthalats beschrieben. Durch

35

Absorption von Laserenergie können in der Polymermatrix eines Poly-alkylenterephthalats dunkle Zeichen auf hellem Hintergrund erreicht werden.

5 Neben den oben genannten Kunststoffen gibt es aber auch Polymere, die ohne Zusatz von Additiven dunkel und sehr kontrastreich mittels eines Lasers markierbar sind. Hierzu zählen z. B. PET, Butadien-Styrol (ABS), Polystyrol, Polyphenylether (PPO), Liquid Crystal Polymers (LCP), Poly-phenylensulfid, Polyarylate, Polyarylsulfide, Polyarylsulfone, Polyarylether-ketone sowie deren Blends.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher lasermarkierbare Kunststoffe zu finden, die unter Einwirkung von Laserlicht eine Lasermarkierung mit hohem Kontrast ermöglichen. Der Füllstoff bzw. das erfolgreiche 15 Absorptionsmittel sollte dabei eine sehr helle neutrale Eigenfarbe bzw. die Eigenschaften des zu markierenden vorgefärbten Kunststoffes besitzen oder diese nicht oder nur unwesentlich beeinflussen.

20 Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein schwer belaserbarer Kunststoff sich sehr gut markieren läßt, wenn man dem Kunststoff z.B. eines der vorgenannten intrinsisch markierbaren Polymere in feiner Ver-teilung zusetzt. Die intrinsische Markierbarkeit des Polymers wird somit auf 25 den Kunststoff übertragen, der dieses Verhalten nicht oder nur in geringem Maße aufweist. Ein derart dotierter Kunststoff zeigt nach dem Laser- beschuß kontrastreiche und kantenscharfe Markierungen selbst bei gerin- gen Laserintensitäten.

30 Gegenstand der Erfindung sind daher lasermarkierbare Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß schwer belaserbare Kunststoffe ein oder mehrere intrinsisch markierbare Polymere mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 100 µm enthalten.

35 Durch den Zusatz von mikrovermahlenen, intrinsisch markierbaren Poly-meren als Absorber in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.%, vorzugs-weise 0,1 bis 5 Gew.%, und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.%, bezogen auf

das Kunststoffsystem, wird bei der Lasermarkierung ein hoher Kontrast erzielt. Die Konzentration der intrinsisch markierbaren Polymere im Kunststoff ist allerdings abhängig von dem eingesetzten Kunststoffsystem und dem verwendeten Laser.

5

Geeignete Polymere bzw. Polymergemische sind alle bekannten gut belaserbaren Kunststoffe wie z. B. PET, ABS, Polystyrol, PPO, Polyphenylensulfid, Polyphenylensulfon, Polyimidsulfon, LCPs.

10

Insbesondere geeignet sind mikrovermahlene Thermoplaste mit einem sehr hohen Schmelzbereich von > 300 °C. Die Kantenschärfe der Markierung wird insbesondere durch die Partikelgröße der mikrovermahlten Polymere bestimmt. Vorzugsweise weisen die Polymere Partikelgrößen im Bereich von 0,1 bis 50 µm, insbesondere von 1 bis 15 20 µm auf.

20

Das Markierungsergebnis wird positiv beeinflußt, wenn das intrinsisch markierbare Polymer als weiteren Absorber ein lichtsensitives Pigment, wie z. B. einen Füllstoff, ein leitfähiges Pigment und/oder ein Effekt pigment, enthält. Durch die Zugabe eines weiteren Absorbers wird der Kontrast in Abhängigkeit des verwendeten Kunststoffsystems verstärkt. Die Zusatzmenge an lichtsensitivem Pigment sollte zwischen 0,1 und 90 % betragen.

25

Besonders geeignete lichtsensitive Pigmente sind Füllstoffe, wie z. B. TiO₂ und SiO₂, und Schichtsilikate. Als silikatische Plättchen kommen dabei insbesondere helle bzw. weiße Glimmer in Betracht. Selbstverständlich können auch andere natürliche Glimmer wie Phlogopit und Biotit, synthetischer Glimmer, Talk- und Glasschuppen verwendet werden. Unter Effekt pigment sind alle bekannten Glanz-, Metall- und Perlglanzpigmente zu verstehen, wie sie z. B. von den Firmen Mearl, Eckart-Werken und Merck KGaA vertrieben werden. Geeignete leitfähige Pigmente sind z. B. die unter dem Handelsnamen Minatec® vertriebenen Pigmente der Fa. Merck

35

KGaA. Hierbei handelt es sich um plättchenförmige TiO_2 /Glimmerpigmente, die als leitfähige Schicht eine äußere Schicht aus Zinn-/Antimon-oxid enthalten. Als geeignete lichtsensitive Pigmente sind weiterhin die Oxide, Hydroxide, Sulfide, Sulfate und Phosphate von Metallen, wie z. B. Kupfer, Bismuth, Zinn, Zink, Silber, Antimon, Mangan, Eisen, Nickel und Chrom hier zu nennen. Hierbei ist insbesondere die Verwendung von Antimon, Bismutoxichlorid und basischem Kupfer(II)-hydroxidphosphat zu erwähnen. Besonders bevorzugt ist hierbei ein Produkt, wie es durch Erhitzen von blauem $\text{Cu(II)orthophosphat}$ ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) auf 100 bis 200 °C entsteht und die chemische Summenformel $4 \text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ aufweist. Weitere geeignete Kupferphosphate sind $6 \text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$, $5 \text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $4 \text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $4 \text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $4 \text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, $4 \text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,2 \text{H}_2\text{O}$.

Eine Verbesserung der Lasermarkierbarkeit wird auch erreicht, wenn neben dem intrinsisch markierenden Polymer eine oder mehrere o.g. lichtsensitive Pigmente als weitere Komponente dem Kunststoff beigefügt wird. Dabei sollte der Gewichtsanteil aller Absorber im Kunststoff in Kombination mit den mikrovermahlenen Polymeren insgesamt 10 Gew.% bezogen auf das Kunststoffsysteem nicht übersteigen. Vorzugsweise enthält der Kunststoff 0-5 Gew.% an lichtsensitiven Pigmenten, insbesondere 0-1 Gew.%. Das Mischungsverhältnis der lichtsensitiven Pigmente mit den mikrovermahlenen Polymeren unterliegt hierbei keiner Beschränkung.

Ferner können dem schwer belaserbaren Kunststoff auch Farbpigmente zugesetzt werden, die farbliche Variationen jeder Art zulassen und gleichzeitig eine Beibehaltung der Lasermarkierung gewährleisten.

Die Zugabe der lichtsensitiven Pigmente und/oder Farbpigmente erfolgt vorzugsweise zusammen mit den Polymeren, prinzipiell ist aber auch die separate Zugabe möglich. Es kann auch ein Gemisch verschiedener lichtsensitiver Pigmente dem Kunststoff zugesetzt werden.

Vorzugsweise wird bei der Markierung energiereiche Strahlung eingesetzt, im allgemeinen, im Wellenlängenbereich von 150 nm bis 10600 nm, insbesondere im Bereich 150 nm bis 1100 nm. Beispielsweise seien hier CO₂-Laser (10600 nm), Nd:YAG-Laser (1064 nm bzw. 532 nm) oder gepulste UV-Laser (Excimer-Laser) erwähnt. Besonders bevorzugt werden Nd:YAG-Laser (1064 nm bzw. 532 nm) und CO₂-Laser (10600 nm) eingesetzt. Die Energiedichten der eingesetzten Laser liegen im allgemeinen im Bereich von 0,3 mJ/cm² bis 50 J/cm², vorzugsweise im Bereich von 0,3 mJ/cm² bis 10 J/cm².

Alle bekannten nur sehr schlecht lasermarkierbaren Kunststoffe, wie sie z.B. im Ullmann, Bd. 15, S. 457 ff., Verlag VCH oder Saechtling Kunststoff Taschenbuch beschrieben werden, können durch Zusatz der erfindungsgemäßen Polymere für die Lasermarkierung Anwendung finden. Solche Kunststoffe sind z.B. Duroplaste, Polyethylen (PE-HD, PE-LD, PE-LLD), Polypropylen (PP), Polyester, Polyacetal, Polyamide (PA), Poly-urethane (PUR), Polybutylenterephthalat, Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyvinyl-acetal, Polystyrol, Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), und ihre Copolymere und/oder deren Mischungen. Insbesondere sind Polyolefine, Polyurethane, Polyoxyethylene und Polyamide aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften, den kostengünstigen Verarbeitungsmethoden und ihrer schlechten Lasermarkierbarkeit für die Dotierung mit den erfindungsgemäßen Polymeren geeignet.

Die Einarbeitung des mikrovermahlenen Polymers in den Kunststoff erfolgt nach den für Pigmente und Füllstoffe bekannten Verfahren. Anschließend wird der pigmentierte Kunststoff dann unter Wärmeeinwirkung verformt. Bei der Wahl des zu vermahlenen intrinsisch markierbaren Polymers ist zu beachten, daß die Partikelstruktur nach der Einarbeitung erhalten bleibt, d. h., die Partikel sollten nicht in der Schmelze löslich sein, bzw. mit aufschmelzen. Dies wird erreicht durch entsprechende Abstimmung der Schmelzbereiche des Kunststoffsystems mit dem des mikrovermahlenen Polymers.

Dem Kunststoffgranulat können bei der Einarbeitung des mikrovermahlenen Polymers gegebenenfalls Haftmittel, organische polymerverträgliche Lösungsmittel, Stabilisatoren, optische Aufheller, Farbpigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Verstärkungsstoffe, Flammschutzadditive, Antistatika und/oder unter den Arbeitsbedingungen temperaturstabile Tenside zugesetzt werden. Neben den üblicherweise eingesetzten Hilfsstoffen können noch weitere, hier nicht erwähnte Additive, dem Kunststoff zugesetzt werden. Das Vorhandensein weiterer Zusätze im bestehenden Kunststoffsystemen kann allerdings einen Einfluß auf das Markierergebnis ausüben.

10 Die Herstellung der Kunststoffgranulat-/ Polymer-Mischung erfolgt in der Regel so, daß in einem geeigneten Mischer das Kunststoffgranulat vorgelegt, mit eventuellen Zusätzen benetzt wird und danach die mikrovermahlenen Polymere zugesetzt und untergemischt werden. Die so erhaltene Mischung kann dann direkt in einem Extruder oder einer Spritzgußmaschine verarbeitet werden. Die bei der Verarbeitung gebildeten Formkörper zeigen meist eine sehr homogene Verteilung der Polymere bzw. des Polymergemisches. Zuletzt findet die Lasermarkierung, vorzugsweise mit einem Nd:YAG-Laser, statt.

15 20 Die Beschriftung mit dem Laser erfolgt derart, daß der Probenkörper in den Strahlengang eines gepulsten Lasers, vorzugsweise eines Nd:YAG-Lasers gebracht wird. Ferner ist eine Beschriftung mit einem CO₂- oder einem Excimer-Laser möglich. Jedoch sind auch mit anderen Lasertypen, die eine Wellenlänge in einem Bereich hoher Absorption des intrinsisch markierenden Polymers aufweisen, die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Der erhaltene Farbton und die Farbtiefe werden durch die Laserparameter, wie die Bestrahlungszeit und Bestrahlungsleistung bestimmt. Die Leistung der verwendeten Lasers hängt von der jeweiligen Anwendung ab und kann im Einzelfall vom Fachmann ohne weiteres ermittelt werden.

25 30

Die Verwendung des erfindungsgemäß dotierten Kunststoffes kann auf allen Gebieten erfolgen, wo bisher übliche Druckverfahren zur Beschriftung von Kunststoffen eingesetzt werden. Beispielsweise können Formkörper aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff in der Elektro-, Elektronik- und Kraftfahrzeugindustrie Anwendung finden. Die Kennzeichnung und Beschriftung von z.B. Gehäusen, Leitungen, Tastenkappen, Zierleisten bzw. Funktionsteilen im Heizungs-, Lüftungs- und Kühlbereich oder Schalter, Stecker, Hebel und Griffe, die aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff bestehen, kann selbst an schwer zugänglichen Stellen mit Hilfe von Laserlicht erfolgen. Weiterhin kann das erfindungsgemäße Kunststoffsystem aufgrund seines geringen Schwermetallanteils bei Verpackungen im Lebensmittelbereich oder im Spielzeugbereich eingesetzt werden. Die Markierungen auf den Verpackungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie wisch- und kratzfest, stabil bei nachträglichen Sterilisationsprozessen, 15 hygienisch rein beim Markierungsprozeß aufbringbar sind. Komplette Etikettenbilder können dauerhaft auf die Verpackung für ein Mehrwegsystem aufgebracht werden. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet für die Laserbeschriftung sind Ausweiskarten und Kunststoffmarken zur individuellen Kennzeichnung von Tieren, sogenannte Cattle Tags oder 20 Ohrmarken. Die Lasermarkierung von Kunststoffgegenständen bzw. Formkörpern, die aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff bestehen, ist somit möglich.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie jedoch zu begrenzen.

Beispiel 1Beispiel 1

5 99 Teile Polypropylen (Stamylan PPH 10 der Fa. DSM)
 1 Teil Polyphenylensulfid vermahlen auf Teilchengröße < 25 µm

Die Komponenten werden physikalisch gemischt und mittels einer Spritzgußmaschine homogenisiert und zu Plättchen geformt. Die Beschriftung mit einem Nd:YAG-Laser bei 532 und 1064 nm Wellenlängen zeigt über einen weiten Einstellbereich eine schwarze kontrastreiche Markierung mit glatter Oberfläche.

Beispiel 2

15 99,5 Teile Polypropylen (Stamylan PPH 10)
 0,5 Teil Polyphenylensulfon vermahlen auf Teilchengröße < 10 µm

Die Komponenten werden gemischt und mittels einer Spritzgußmaschine homogenisiert und zu Plättchen geformt. Die Beschriftung mit einem Nd:YAG-Laser zeigt über einen weiten Einstellbereich eine schwarze kontrastreiche Markierung mit glatter Oberfläche.

Beispiel 3

25 99 Teile Polyamid 6 (Ultramid B3K der Fa. BASF)
 1 Teil Polyimidsulfon vermahlen auf Teilchengröße < 15 µm

Die Komponenten werden gemischt und mittels einer Spritzgußmaschine homogenisiert und zu Plättchen geformt. Die Beschriftung mit einem Nd:YAG-Laser zeigt über einen weiten Einstellbereich eine tiefschwarze kontrastreiche Markierung mit glatter Oberfläche.

Beispiel 4

99,6 Teile Polyamid 6 (Ultramid B3K)
0,4 Teile Polyphenylensulfid vermahlen auf Teilchengröße < 10 µm

5

Die Komponenten werden gemischt und mittels einer Spritzgußmaschine homogenisiert und zu Plättchen geformt. Die Beschriftung mit einem Nd:YAG-Laser zeigt über einen weiten Einstellbereich eine schwarze kontrastreiche Markierung mit glatter Oberfläche.

10

Beispiel 5

99 Teile Polyoxytmethylen (Delrin der Fa. Du Pont)
1 Teil Polyphenylensulfid vermahlen auf Teilchengröße < 5 µm

15

Die Komponenten werden gemischt und mittels einer Spritzgußmaschine homogenisiert und zu Plättchen geformt. Die Beschriftung mit einem Nd:YAG-Laser zeigt über einen weiten Einstellbereich eine schwarze kontrastreiche Markierung mit glatter Oberfläche.

20

Beispiel 6

99 Teile ungesättigtes Polyesterharz (Palatal der Fa. BASF)
1 Teil Polyphenylensulfid vermahlen auf Teilchengröße < 10 µm

25

Das Polyphenylensulfid wird in das flüssige Polyestergießharz homogen eingerührt. Nach Zugabe von Beschleuniger (Co-Octoat) und Härter (Cyclohexanonperoxid) wird die Mischung in eine Form gegossen. Nach der Aushärtung erhält man ein Formteil, welches mittels Nd:YAG-Laser schwarz und kontrastreich markierbar ist.

30

35

Beispiel 7

99 Teile Polysulfon (Ultrason der Fa. BASF) werden zusammen mit 1 Teil
5 Glimmer mittels Extruder compoundiert. Das Compound wird mikrover-
mahlen auf eine Teilchengröße von < 10 µm. Von dem so erhaltenen
Pulver werden 0,5 % einem PMMA zugesetzt. Diese Mischung wird auf
einem Extruder zu Platten verarbeitet, welche schwarz und kontrastreich
10 mit einem Nd:YAG-Laser bei 532 und 1.064 nm Wellenlänge markierbar
sind.

Beispiel 8

96 Teile Polyphenylensulfid werden analog Beispiel 7 mit 4 Teilen basi-
15 schem Kupferphosphat compoundiert. Mit dem mikrovermahlenen Pulver
dieser Mischung erhält man mit einem Nd:YAG-Laser bereits bei einer
Zugabe von je 0,4 % in üblicherweise nicht lasermarkierbaren Kunst-
stoffen, wie.

20 (a) Polyethylen (PE)
(b) Polypropylen (PP)
(c) Polyamid (PA)
(d) Polymethylmethacrylat (PMMA)
(e) Polyurethan (PUR)
25 (f) Polyoxymethylen (POM)

tiefschwarze kontrastreiche und kantenscharfe Markierungen.

30

35

Patentansprüch

1. Lasermarkierbare Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß ein schwer lasermarkierbarer Kunststoff als Absorbermaterial ein intrinsisch lasermarkierbares Polymer in Form von mikrovermahlenen Partikeln mit einer Teilchengröße von 0,1 - 100 µm enthält.
5
2. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorbermaterial ein hochtemperaturfester Kunststoff ist.
10
3. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorbermaterial Polyphenylensulfid, Polysulfon, Polyarylat, Polyimid, flüssigkristalline Polymere oder deren Gemisch ist.
15
4. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Absorbermaterials bezogen auf das Kunststoffsystem 0,1 - 10 Gew.% beträgt.
20
5. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchenstruktur des intrinsisch markierbaren Polymers im Kunststoff erhalten bleibt.
25
6. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorbermaterial zusätzlich als weiteren Absorber ein oder mehrere lichtsensitive Pigmente enthält.
30
7. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das lichtsensitive Pigment natürlicher oder synthetischer Glimmer, Kupferphosphat, ein Effektpigment, ein leitfähiges Pigment, ein Metallnitrat, Metallsulfat, Metallsulfid oder Metalloxid ist.

8. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der lichtsensitiven Pigmente im Kunststoff 0 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Kunststoffsyste, beträgt.
- 5 9. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der schwer belaserbare Kunststoff Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polyoxymethylen, Polyester, Polymethylmethacrylat, Polyurethan oder deren Copolymer ist.
- 10 10. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Farbpigmente enthalten.
- 15 11. Verwendung der lasermarkierbaren Kunststoffe nach Anspruch 1 als Material zur Herstellung von Formkörpern, die mit Hilfe von Lasern markiert werden.
12. Formkörper bestehend aus dem lasermarkierbaren Kunststoff nach Anspruch 1.

20

25

30

35

THIS PAGE BLANK (USP101)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/03250

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B41M5/36 B41M5/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 30716 A (GOERRISSEN HEINER ;BASF AG (DE); WELZ MARTIN (DE); STREIB JUERGEN) 16 November 1995 see page 1, line 6 - line 29 see page 2, line 4 - line 31 ---	1-12
X	EP 0 367 629 A (BICC PLC) 9 May 1990 see the whole document -----	1-12

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

3 September 1998

11/09/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Markham, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03250

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9530716	A 16-11-1995	DE 4416129	A	09-11-1995
		AT 168403	T	15-08-1998
		CN 1149884	A	14-05-1997
		DE 59502835	D	20-08-1998
		EP 0758360	A	19-02-1997
		JP 9512843	T	22-12-1997
EP 0367629	A 09-05-1990	ES 2052933	T	16-07-1994
		GR 3006166	T	21-06-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/03250A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B41M5/36 B41M5/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B41M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 30716 A (GOERRISSEN HEINER ; BASF AG (DE); WELZ MARTIN (DE); STREIB JUERGEN) 16. November 1995 siehe Seite 1, Zeile 6 - Zeile 29 siehe Seite 2, Zeile 4 - Zeile 31 ----	1-12
X	EP 0 367 629 A (BICC PLC) 9. Mai 1990 siehe das ganze Dokument -----	1-12

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,

aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"%" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

3. September 1998

11/09/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Markham, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03250

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9530716 A	16-11-1995	DE	4416129 A	09-11-1995
		AT	168403 T	15-08-1998
		CN	1149884 A	14-05-1997
		DE	59502835 D	20-08-1998
		EP	0758360 A	19-02-1997
		JP	9512843 T	22-12-1997
EP 0367629 A	09-05-1990	ES	2052933 T	16-07-1994
		GR	3006166 T	21-06-1993

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B41M 5/36, 5/26		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/58805
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Dezember 1998 (30.12.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03250		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, ID, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Mai 1998 (30.05.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 26 136.1 19. Juni 1997 (19.06.97) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).			
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht	
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): DELP, Reiner [DE/DE]; Kasinostrasse 12, D-64293 Darmstadt (DE). SOLMS, Jürgen [DE/DE]; Rheinstrasse 33A, D-64319 Pfungstadt (DE). EDLER, Gerhard [DE/DE]; Königstädter Strasse 24, D-65468 Trebur (DE).		<i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH, D-64271 Darmstadt (DE).			

(54) Title: **PLASTICS WHICH CAN BE LASER-MARKED**(54) Bezeichnung: **LASERMARKIERBARE KUNSTSTOFFE****(57) Abstract**

The invention relates to plastics which can be marked by laser, characterised in that an absorber material in the form of a plastic which is not receptive to laser treatment contains a polymer whose intrinsic properties are such that it can be marked by laser. Said polymer is present in the form of micro-ground particles with a particle size of between 0.1 and 100 μm .

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare Kunststoffe, die sich dadurch auszeichnen, daß ein schwer belaserbarer Kunststoff als Absorbermaterial ein intrinsisch lasermarkierbares Polymer in Form von mikrovermahlenen Partikeln mit einer Teilchengröße von 0,1 – 100 μm enthält.

THIS PAGE BLANK (USF70)